



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 687 499 A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **95109196.6**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01J 23/00, B01J 23/80,  
B01D 53/94, B01D 53/86**

㉔ Anmeldetag: **14.06.95**

③① Priorität: **16.06.94 DE 4420932**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.12.95 Patentblatt 95/51**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT**

⑦① Anmelder: **DAIMLER-BENZ  
AKTIENGESELLSCHAFT  
Epplestrasse 225  
D-70567 Stuttgart (DE)**  
Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-67063 Ludwigshafen (DE)**

⑦② Erfinder: **Hartweg, Martin, Dr.  
Am Wall 5  
D-89155 Erbach (DE)**  
Erfinder: **Heinau, Martina  
Weinbergweg 267  
D-89075 Ulm (DE)**  
Erfinder: **Seibold, Andrea  
Hülenweg 16  
D-89134 Blaustein-Arnegg (DE)**  
Erfinder: **Walz, Leonhard, Dr.  
Friedenstrasse 23  
D-89231 Neu-Ulm (DE)**  
Erfinder: **Fetzer, Thomas, Dr.  
Wormser Landstrasse 144  
D-67346 Speyer (DE)**  
Erfinder: **Morsbach, Bernd  
Utestrasse 22  
D-67069 Ludwigshafen (DE)**  
Erfinder: **Büchele, Wolfgang, Dr.  
An der Froschlache 7  
D-67063 Ludwigshafen (DE)**

⑤④ **Spinell-Katalysator und Verfahren zu dessen Herstellung**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators. Zur katalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> und zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen weist der Katalysator ein die Metalle Kupfer, Zink und Aluminium aufweisendes Spinell auf.

EP 0 687 499 A1

Die Erfindung betrifft einen Katalysator gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 9, wie beides aus der gattungsgemäß zugrundegelegten DE 43 01 470 A1 als bekannt hervorgeht.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE 43 01 470 A1 ist ein  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell bekannt, das unter Zusatz von Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und anschließend Calzinieren zu einem Spinell vereinigt wird. Das derart vorbekannte Spinell wird zur Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  eingesetzt. Die Verwendung dieses Katalysators hinsichtlich einer katalytischen Oxidation von  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}_x$  insbesondere bei Temperaturen von mehreren 100 °C ist nicht bekannt.

Aus Gründen des Umweltschutzes ist die Reinigung von Gasen, insbesondere von Abgasen, wie sie bspw. bei Verbrennungsmotoren und hier vor allem bei Diesel- oder Magermixmotoren anfallen, neben der Verringerung von CO u.a. deren Entstikung, also der Abbau von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) ein vorringliches Problem.

Aus der EP 042 471 B1 ist ein zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) verwandter Katalysator bekannt, der die Metalle Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Aluminium (Al) als Metalloxide aufweist. Zumindest 60% des vorhandenen Cu ist an das Al-Oxid als Kupferoxid-Aluminiumoxid-Spinell gebunden. In den Freiräumen des porösen Spinells ist Zn-Oxid mit einem Gewichtsanteil zwischen 1% bis 20% angeordnet.

Von dem aus der EP 042 471 B1 vorbekannten Katalysator ist allerdings nur seine reinigende Wirkung bzgl. des CO's bekannt, die auf einer katalytischen Oxidation des CO's beruht. Ob der Katalysator gleichfalls zur Reinigung von  $\text{NO}_x$  und/oder Kohlenwasserstoffen aufweisenden Gasen, wie sie insbesondere bei den obengenannten Brennkraftmaschinen und bspw. auch in Verbrennungskraftwerken und dgl. anfallen, geeignet ist, ist nicht bekannt.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, den gattungsgemäß zugrundegelegten Katalysator dahingehend weiterzuentwickeln, daß er bei einer möglichst guten Stabilität gegenüber den Bestandteilen von Abgasen eine gute Reinigungswirkung insbesondere bei  $\text{NO}_x$  aufweist. Des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Katalysators zu entwickeln.

Die Aufgabe wird bei einem zugrundegelegten Katalysator erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 bzw. bei einem zugrundegelegten Verfahren mit den kennzeichnenden Verfahrensschritte des Anspruchs 9 gelöst.

Durch die Verwendung eines  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ -Spinells als Katalysator ist der Katalysator gegenüber den Bestandteilen der Abgase wie bspw.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  und/oder  $\text{SO}_2$  weitgehend stabil, wobei er auf Kohlenwasserstoffe oxidierend und auf das  $\text{NO}_x$  katalytisch reduzierend wirkt. Die Reduktion von  $\text{NO}_x$  findet in sauerstoffhaltigem Gas und in Anwesenheit von Reduktionsmitteln, wie z.B. eben genannten Kohlenwasserstoffen statt. Vorteilhafterweise liegen Kohlenwasserstoffe in Abgasen von Verbrennungsmotoren in genügender Konzentration vor. In günstigen Fällen können bei Temperaturen oberhalb 300 °C Reduktionsraten über 60 % erreicht werden.

Zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen entnehmbar. Im übrigen wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels, dessen Messungen in den beiliegenden Figuren als Diagramm dargestellt sind, beschrieben. Dabei zeigt

Fig. 1 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion über der Temperatur bei einem ein  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$  aufweisenden Katalysator und

Fig. 2 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion über der Temperatur bei einem ein  $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$  aufweisenden Katalysator.

Beispiel 1)

Als pulveriges Spinell wird ein Kupfer/Zink/Aluminium-Spinell der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$  verwandt. Von dem Spinell werden 10 Gramm Pulver in einen senkrecht angeordneten Quarzreaktor (Durchmesser 20 mm, Höhe ca. 500 mm) vorgelegt, bei dem zur Exposition der Probe in dessen Mitte eine gasdurchlässige Fritte angeordnet ist. Die Schütthöhe beträgt etwa 15 mm. Um den Quarzreaktor ist ein Ofen angeordnet, der den Reaktormittelteil auf einer Länge von ca. 100 mm beheizt, wobei Temperaturen bis zu 550 °C erreichbar sind.

Durch den Katalysator wird ein Gasgemisch mit einer Raumgeschwindigkeit von ca. 10000 pro Stunde hindurchgeleitet, das aus 1000 ppm NO, 1000 ppm Propen, 10% Sauerstoff und dem Rest Argon als Trägergas besteht. Hinter dem Reaktor wird die NO-Konzentration mit einem Gasdetektor gemessen, wobei vor der Detektion eventuell gebildetes  $\text{NO}_2$  in einem Konverter zu dem Stickoxid NO reduziert wird. Simultan wird eine Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu  $\text{CO}_2$  durch Messung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes durch den Gasdetektor beobachtet.

Das Ergebnis der Messung ist in Figur 1 in einem Diagramm dargestellt. Der Verlauf des NO- und des  $\text{CO}_2$ -Anteiles in ppm ist als Funktion der

Temperatur aufgetragen, wobei die NO<sub>x</sub>-Konzentration und die CO<sub>2</sub>-Konzentration unterschiedlich gekennzeichnet sind. In dem Diagramm ist eine deutliche Abnahme der NO<sub>x</sub>(NO)-Konzentration mit zunehmender Temperatur erkennbar, die bei ca. 430 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt. Für das Cu<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wird ab ca. 200 °C eine drastische Abnahme der NO<sub>x</sub>-Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> umgesetzt werden, wie es sich an der Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des NO<sub>x</sub>'s vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 200 °C und 500 °C.

Günstigerweise liegt das angegebene Temperaturintervall bei etwa den Temperaturen, die in einem Abgasstrang eines Auspuffes einer Verbrennungskraftmaschine auftreten können.

Weitere Untersuchungen an diesem Katalysator ergaben eine hohe Beständigkeit gegenüber NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>.

#### Beispiel 2 )

Als pulveriges Spinell wird ein Kupfer/Kobalt/Zink/Aluminium-Spinell der Zusammensetzung Cu<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>Zn<sub>0,5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> verwandt. Zur Herstellung dieses Spinells wird, ausgehend von einem Cu<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell, das Kupfer des Spinells teilweise durch Co substituiert, bis im Spinell das Cu und das Co in etwa gleicher Menge vorliegt.

Von dem Spinell werden 10 Gramm Pulver in einen senkrecht angeordneten Quarzreaktor (Durchmesser 20 mm, Höhe ca. 500 mm) vorgelegt, bei dem zur Exposition der Probe in dessen Mitte eine gasdurchlässige Fritte angeordnet ist. Die Schütthöhe beträgt etwa 15 mm. Um den Quarzreaktor ist ein Ofen angeordnet, der den Reaktormittelteil auf einer Länge von ca. 100 mm beheizt, wobei Temperaturen bis zu 550 °C erreichbar sind.

Durch den Katalysator wird ein Gasgemisch mit einer Raumgeschwindigkeit von ca. 10000 pro Stunde hindurchgeleitet, das aus 1000 ppm NO, 1000 ppm Propen, 10% Sauerstoff und dem Rest Argon als Trägergas besteht.

Hinter dem Reaktor wird die NO-Konzentration mit einem Gasdetektor gemessen, wobei vor der Detektion eventuell gebildetes NO<sub>2</sub> in einem Konverter zu NO reduziert wird. Simultan wird eine Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO<sub>2</sub> durch Messung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes durch den Gasdetektor beobachtet.

Das Ergebnis der Messung ist in Figur 2 in einem Diagramm dargestellt. Der Verlauf des NO<sub>x</sub>(NO)- und des CO<sub>2</sub>-Anteils in ppm ist als Funktion der Temperatur aufgetragen, wobei die NO<sub>x</sub>-Kon-

zentration und die CO<sub>2</sub>-Konzentration unterschiedlich gezeichnet sind.

In dem Diagramm ist eine deutliche Abnahme der NO<sub>x</sub>(NO)-Konzentration mit zunehmender Temperatur erkennbar, die bei ca. 460 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt.

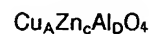
Für das Cu<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>Zn<sub>0,5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wird ab ca. 200 °C eine drastische Abnahme der NO<sub>x</sub>-Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> umgesetzt werden, wie es sich an der Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des NO<sub>x</sub>'s vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 200 °C und 500 °C.

Günstigerweise liegt das angegebene Temperaturintervall bei etwa den Temperaturen, die in einem Abgasstrang eines Auspuffes einer Verbrennungskraftmaschine auftreten können.

Weitere Untersuchungen an diesem Katalysator ergaben auch hier eine hohe Beständigkeit gegenüber NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>.

#### Patentansprüche

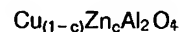
1. Katalysator bestehend aus einem Kupfer (Cu), Zink (Zn), und Aluminium (Al) aufweisenden Spinell, **dadurch gekennzeichnet**, daß der zur katalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> und/oder zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Abgasen verwendete Katalysator ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel



aufweist, wobei gilt:

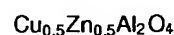
$$A + C + D = 3 \text{ und } A > 0, C > 0, \text{ und } D > 0.$$

2. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel



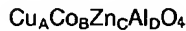
aufweist, wobei gilt:  $0 < C < 1$  mit  $C > 0$ .

3. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen Formel



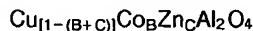
aufweist.

4. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metalle des Spinells teilweise durch Co substituiert sind, so daß das eingesetzte Spinell des Katalysators ein Kupferoxid-Kobalt-oxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel



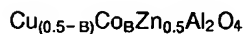
ist, wobei gilt:  $A + B + C + D = 3$  mit  $A > 0$ ,  $B > 0$ ,  $C > 0$  und  $D > 0$ .

5. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metalle Cu und/oder Zn des Spinells teilweise durch Co substituiert sind, so daß das eingesetzte Spinell des Katalysators ein Kupferoxid-Kobaltoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen Formel



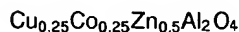
ist, wobei gilt:  $0 < (B + C) < 1$  mit  $B > 0$  und  $C > 0$ .

6. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß nur das Cu des Spinells teilweise durch Co substituiert ist, so daß das eingesetzte Spinell des Katalysators ein Kupferoxid-Kobalt-oxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen Formel



ist, wobei gilt:  $0 < B < 0.5$

7. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Cu des Spinells zur Hälfte durch Co substituiert ist, so daß das eingesetzte Spinell des Katalysators ein Kupferoxid-Kobaltoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen Formel



aufweist, wobei gilt:  $0 < B < 0.5$

8. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Spinell in körniger, insbesondere in pulvriger Form vorliegt.

9. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für Gase, wobei zur Herstellung des Katalysators ein die Metalle Kupfer (Cu), Zink (Zn) und

Aluminium (Al) aufweisender Spinell gewählt wird, zur Herstellung eines Katalysators nach Anspruch 4,

**dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung des Katalysators aus Kupferoxid und Kobaltoxid und Zinkoxid und Aluminiumoxid ein alle vier Metalle aufweisender Spinell hergestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Herstellung des Spinells im Spinell nur Zn und/oder Cu teilweise durch das Co substituiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Herstellung des Spinells im Spinell nur das Cu teilweise durch das Co substituiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Herstellung des Spinells im Spinell das Cu etwa zum gleichen Anteil durch das Co substituiert wird, wobei die Summe des Anteils Co und des Anteils Cu etwa gleich 0,5 ist.

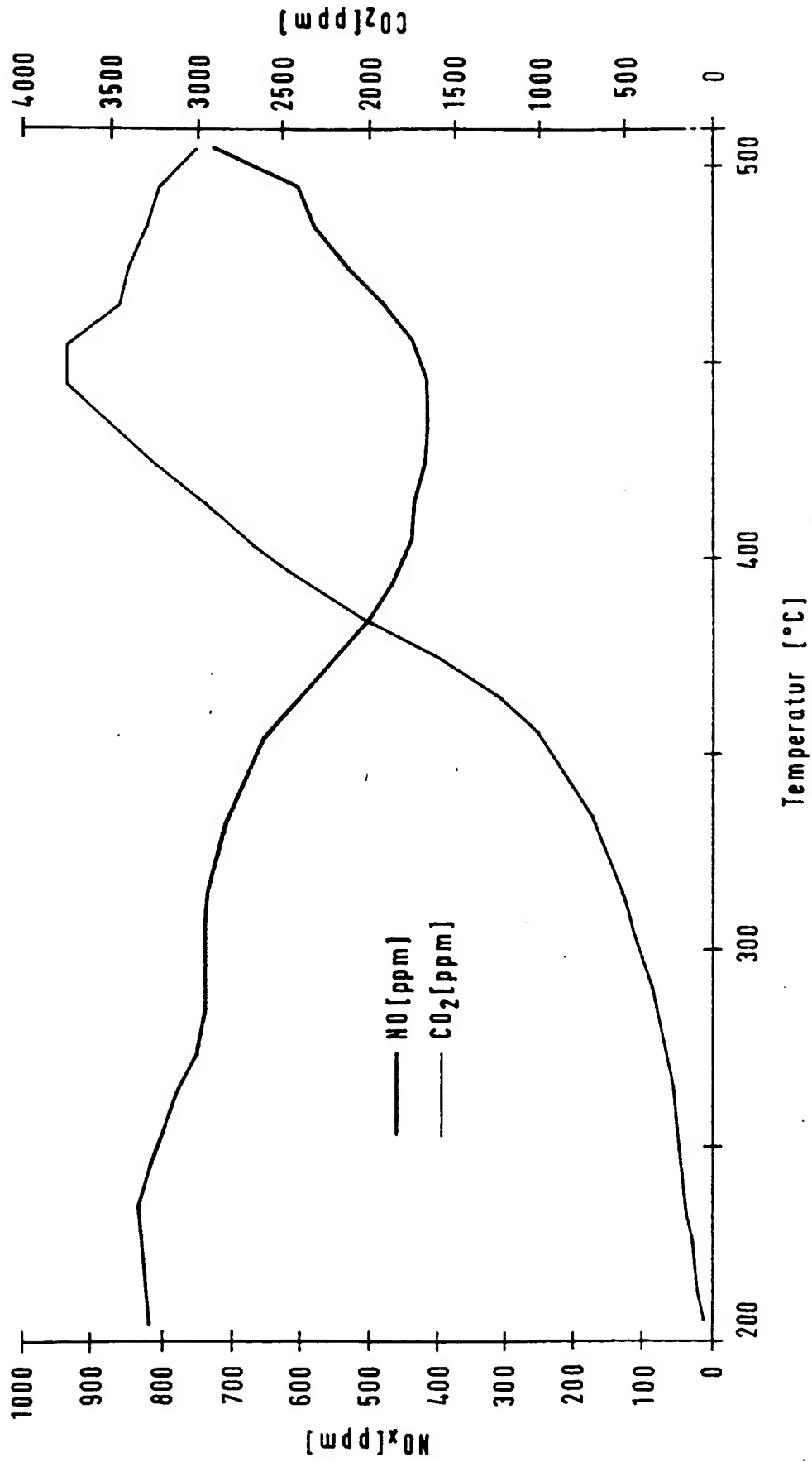


FIG.1

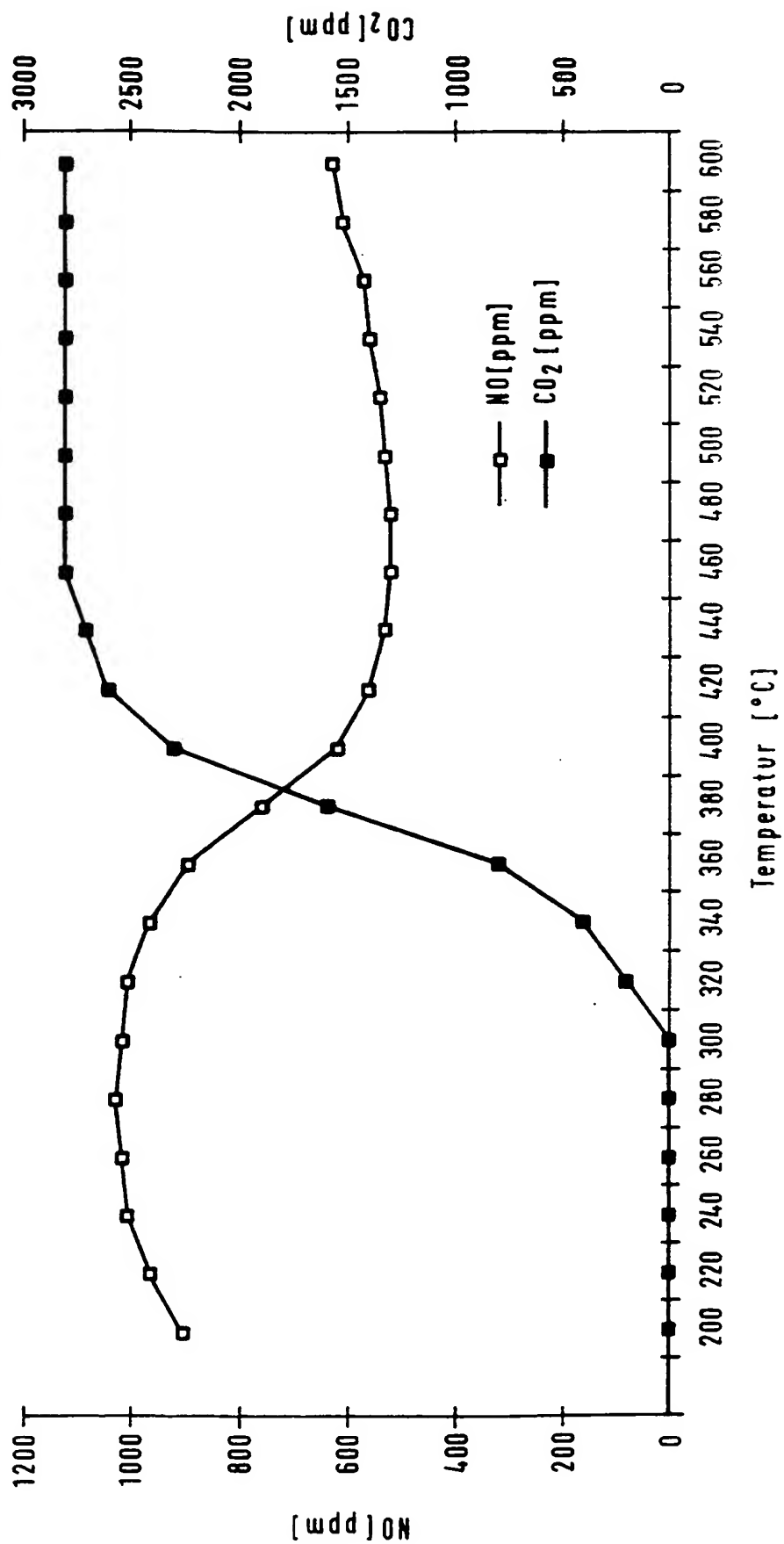


FIG. 2



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 9196

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 395 471 (INST FRANCAIS DU PETROL) 31.Oktober 1990 * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 31 * * Seite 4, Zeile 11 * * Seite 6, Zeile 8 - Zeile 28 * * Seite 16; Beispiel 7 * * Seite 20; Tabelle II * ---	1-3	B01J23/00 B01J23/80 B01D53/94 B01D53/86
A	FR-A-2 311 584 (ECNPK CHIMIA CHIMIKOTECHNOLOG) 17.Dezember 1976 * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 20 * * Ansprüche * ---	4-12	
A	EP-A-0 548 481 (SUED CHEMIE AG) 30.Juni 1993 ---		
A	DE-A-20 10 194 (ICI) 10.September 1970 ---		
D,A	EP-A-0 042 471 (NORSK HYDRO AS) 30.Dezember 1981 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J B01D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	2.Oktober 1995		Lo Conte, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			